

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-138075
(P2000-138075A)

(43)公開日 平成12年5月16日(2000.5.16)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	Z 4 G 0 4 8
C 0 1 G 51/00		C 0 1 G 51/00	A 5 H 0 2 4
H 0 1 M 4/48		H 0 1 M 4/48	5 H 0 2 9
	6/16	6/16	A
// H 0 1 M 4/02		4/02	C

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-311223

(22)出願日 平成10年10月30日(1998. 10. 30)

(71)出願人 000001889
三洋電機株式会社
大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号
(72)発明者 井町 直希
大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三
洋電機株式会社内
(72)発明者 児玉 康伸
大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三
洋電機株式会社内
(74)代理人 100101823
弁理士 大前 要

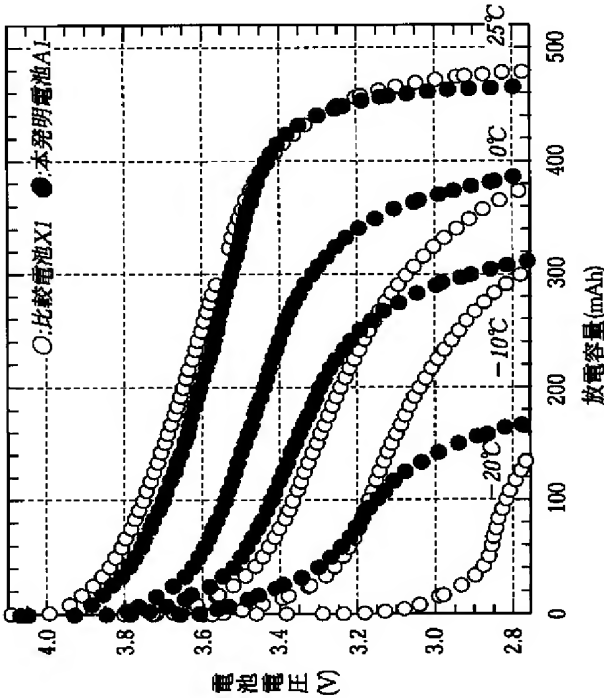
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解質電池

(57)【要約】

【課題】 作動電圧が高くしかも低温特性に優れると共に、安全性の向上を図ることができる非水電解質電池の提供を目的とする。

【解決手段】 正極活物質を含む正極と、負極と、電解質とが外装体内に装填された非水電解質電池において、上記正極活物質として、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ ($0.00001 \leq x \leq 0.05$ (特に、 $0.001 \leq x \leq 0.03$)) で示されるリチウム含有複合酸化物を用いることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極活物質を含む正極と、負極と、電解質とが外装体内に装填された非水電解質電池において、上記正極活物質として、 $LiCo_{1-x}Nb_xO_2$ 〔 $0.00001 \leq x \leq 0.05$ （特に、 $0.001 \leq x \leq 0.03$ ）〕で示されるリチウム含有複合酸化物を用いることを特徴とする非水電解質電池。

【請求項2】 上記負極として黒鉛を主体とする材料を用いる一方、上記電解質としてエチレンカーボネートを主体とする混合溶媒が用いられる、請求項1記載の非水電解質電池。

【請求項3】 上記電解質の塩として、少なくとも構造式 $LiN(SO_2C_2F_5)_2$ で示されるイミド塩が含まれているものを用いる、請求項2記載の非水電解質電池。

【請求項4】 上記外装体がラミネート外装体から成る、請求項3記載の非水電解質電池。

【請求項5】 上記電解質がゲル状の固体高分子である、請求項1、2、3又は4記載の非水電解質電池。

【請求項6】 上記正極活物質として、酸化コバルトと、ニオブ化合物とを焼成してニオブ化合物混合酸化コバルトを作製した後、このニオブ化合物混合酸化コバルトと、水酸化リチウム、炭酸リチウム、硝酸リチウムから成るリチウム化合物から選択される少なくとも一種とを混合し、更に焼成したものをを用いる、請求項1、2、3、4又は5記載の非水電解質電池。

【請求項7】 上記正極活物質として、コバルト酸リチウムに酸化ニオブ及び／又は金属ニオブを混合し、更に焼成したものをを用いる、請求項1、2、3、4又は5記載の非水電解質電池。

【請求項8】 上記正極活物質として、コバルト酸リチウムにリチウム-ニオブ複合酸化物を混合し、更に焼成したものをを用いる、請求項1、2、3、4又は5記載の非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、正極活物質を含む正極と、負極と、電解質とが外装体内に装填された非水電解質電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、コバルト酸リチウムやマンガン酸リチウムを正極材料とする一方、金属リチウム又はリチウムイオンを吸蔵、放出し得る合金又は炭素材料を負極材料とするリチウムイオン電池が、高容量化が可能な電池として注目されている。しかしながら、コバルト酸リチウムやマンガン酸リチウムを正極活物質として用いた電池では、充放電を繰り返すことによって次第に充放電容量や充放電効率が低下し、十分なサイクル寿命が得られないという欠点がある。この充放電容量や充放電効率が低下する原因としては、正極活物質の結晶構造の変化

に起因して、一部に活物質の非可逆的な変化が起こること、及び、正極の電位が基準値よりも高くなる充電や基準値よりも低くなる充電により電解液が分解すること等が考えられる。このため、下記に示すように、様々な金属元素を正極活物質中に部分置換することによって上記課題の解決が試みられている。

【0003】まず、特公昭63-59507号公報においては、 Li_xMyO_2 （MはNiまたはCoから成り、また $x < 0.8$ 、 $y = 1$ である）を正極活物質として用い、リチウム金属を負極として用いた非水電解質電池が提案されている。このような構成であれば、4V以上の起電力を有し、高エネルギー密度を有するという利点があるものの、上記に示したようなサイクル劣化等の問題は解決されていなかった。

【0004】そこで、例えば、特開平4-329267号公報及び特開平5-13082号公報に示されるように、チタン化合物をコバルト酸リチウムに固溶させたものを正極活物質として用い、又は、特開平4-319260号公報に示されるように、コバルト酸リチウムにジルコニウムを固溶させたものを正極活物質として用い、或いは特開平4-253162号公報に示されるように、コバルト酸リチウムに鉛、ビスマス、ホウ素が固溶されたもの等を正極活物質として用いた電池が提案されている。これらの正極活物質を用いた電池においては、他金属元素をコバルト酸リチウムに部分元素置換することによって上記に示した問題は改善できる。しかしながら、発熱開始温度が低下するために安全性が低下したり、電池初期容量が低下する等の問題があった。

【0005】また、近年、携帯電話等の携帯機器の普及に伴い、サイクル特性が良好であることはもちろん、作動電圧が高くしかも低温特性の良い電池の必要性が高まっている。更に、携帯機器の小型化に伴って電池の薄型化が急速に進む中、ラミネート外装体を用いた薄型電池においては、電池性能に加えて電池の膨れが大きな問題となっており、この電池の膨れを防止すべく、ガス発生を減少させる技術の開発が必要となってきた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、以上の事情に鑑みなされたものであって、作動電圧が高く且つ低温特性に優れると共に、安全性の向上とガス発生の高減とを図ることができる非水電解質電池の提供を目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明のうちで請求項1記載の発明は、正極活物質を含む正極と、負極と、電解質とが外装体内に装填された非水電解質電池において、上記正極活物質として、 $LiCo_{1-x}Nb_xO_2$ 〔 $0.00001 \leq x \leq 0.05$ （特に、 $0.001 \leq x \leq 0.03$ ）〕で示されるリチウム含有複合酸化物を用いることを特徴とする。

【0008】上記構成の如く、正極活物質として $\text{LiCo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ 〔 $0.00001 \leq x \leq 0.05$ （特に、 $0.001 \leq x \leq 0.03$ ）〕で示されるリチウム含有複合酸化物を用いる（即ち、コバルト酸リチウムの表面にニオブ化合物を固溶させる）と、正極活物質としてコバルト酸リチウムを用いた場合に比べて、放電作動電圧が0.1V以上上昇するので、低温特性が飛躍的に向上する。尚、リチウム含有複合酸化物の x を $0.00001 \leq x \leq 0.05$ に規制するのは、リチウム含有複合酸化物の x が 0.00001 未満では低温特性の向上が十分に発揮されない一方、リチウム含有複合酸化物の x が 0.05 を超えると重量エネルギー密度が小さくなって、放電容量の低下を招くからである。

【0009】また、請求項2記載の発明は、請求項1記載の発明において、上記負極として黒鉛を主体とする材料を用いる一方、上記電解質としてエチレンカーボネートを主体とする混合溶媒が用いられることを特徴とする。負極として黒鉛を主体とする材料を用いれば、コークスを主体とする材料を用いた場合に比べて低温での放電容量が増大する。また、電解質としてエチレンカーボネートを主体とする混合溶媒が用いられていれば、エチレンカーボネートに起因する電解液被膜が、ニオブ酸化物等の触媒効果によって分解されるため、粒子界面での表面抵抗が減少し、イオン伝導性が向上する。

【0010】また、請求項3記載の発明は、請求項2記載の発明において、上記電解質の塩として、少なくとも構造式 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ で示されるイミド塩が含まれているものを用いることを特徴とする。電解質塩として $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ で示されるイミド塩を用いた電池では、電解質塩等が高電位状態や高温状態で分解するのが抑制されるので、ガスの発生量が著しく減少する。

【0011】また、請求項4記載の発明は、請求項3記載の発明において、上記外装体がラミネート外装体から成ることを特徴とする。このように柔らかなラミネート外装体を用いた電池では、電池の変形による破裂や漏液を生じ易いが、上記の如くガスの発生量が著しく減少すれば破裂や漏液を抑制できるので、飛躍的に安全性が向上する。

【0012】また、請求項5記載の発明は、請求項1、2、3又は4記載の発明において、上記電解質がゲル状の固体高分子であることを特徴とする。低温領域では界面抵抗が増加する傾向があり、このことはゲル状電解質において顕著であるが、コバルト酸リチウム中にニオブ酸化物等を添加した場合には界面抵抗が低下するために、低温領域での放電容量の低下が抑制され、低温特性の低下を抑えることができる。

【0013】また、請求項6記載の発明は、請求項1、2、3、4又は5記載の発明において、上記正極活物質として、酸化コバルトと、ニオブ化合物とを焼成してニ

オブ化合物混合酸化コバルトを作製した後、このニオブ化合物混合酸化コバルトと、水酸化リチウム、炭酸リチウム、硝酸リチウムから成るリチウム化合物から選択される少なくとも一種とを混合し、更に焼成したものを用いることを特徴とする。上記のような正極活物質を用いた場合には、量産性にすぐれると共に製造コストを低減でき、しかも発熱開始温度が高いので、電池の安全性がより向上する。

【0014】また、請求項7記載の発明は、請求項1、2、3、4又は5記載の発明において、上記正極活物質として、コバルト酸リチウムに酸化ニオブ及び／又は金属ニオブを混合し、更に焼成したものを用いることを特徴とする。上記のような正極活物質を用いた場合には、請求項6記載の作用と同様の作用がある。

【0015】また、請求項8記載の発明は、請求項1、2、3、4又は5記載の発明において、上記正極活物質として、コバルト酸リチウムにリチウム-ニオブ複合酸化物を混合し、更に焼成したものを用いることを特徴とする。上記のような正極活物質を用いた場合には、請求項6記載の作用と同様の作用がある。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明の第1の形態～第4の形態を、以下に説明する。

（第1の形態）先ず、酸化ニオブと酸化コバルト粉末とを混合し、大気中で焼成（600℃）することによって、ニオブ化合物混合酸化コバルト粉末を合成した。次に、このニオブ化合物混合酸化コバルト粉末と、リチウム源である LiOH とを混合し、酸素分圧制御雰囲気下で焼成（800℃）して室温までゆっくりと冷却し、更にこれを粉砕することにより $\text{LiCo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ 〔 $0.00001 \leq x \leq 0.05$ （特に、 $0.001 \leq x \leq 0.03$ ）〕で示されるリチウム含有複合酸化物から成る正極活物質を得た。このようにして合成した正極活物質と、炭素導電剤、グラファイト及びフッ素樹脂系結着剤とを一定の割合で混合して正極合剤を作成した後、この正極合剤をアルミ箔の両面に塗着し、乾燥後圧延することにより、正極を作製した。一方、負極は、負極活物質としての炭素材料（黒鉛）と結着剤としてのフッ素樹脂結着剤を一定の割合で混合して負極合剤を作成した後、この負極合剤を銅箔の両面に塗着し、乾燥後圧延することにより作製した。

【0017】次いで、上記のようにして作製した正負極に、それぞれにリードを取り付けた後、ポリプロピレン製のセパレータを介して正負極を渦巻き状に巻き取って渦巻き電極体を作製した後、この渦巻き電極体を電池ケース内に収納した。最後に、上記電池ケース内に電解液を注入した後、封口することにより、容量が480mAhの電池を作製した。尚、電解液としては、エチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）の等容積混合溶媒に、6フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6

10

20

30

40

50

F₆)を1モル/1の割合で溶解したものをを用いた。

【0018】ここで、リチウム源としては、上記LiOHに限定するものではなく、例えばLi₂CO₃/LiNO₃等を用いることも可能である。また、ニオブ化合物混合酸化コバルトとしては、酸化ニオブ(ニオブ化合物)と酸化コバルトとの混合物を焼成することにより得たものに限定するものではなく、例えば金属ニオブ粉末と酸化コバルトを混合して、これを大気中で焼成(600℃)することによっても得ることができる。

【0019】(第2の形態)正極活物質の製造方法として、コバルト酸リチウムにリチウムニオブ複合酸化物を混合し、酸素分圧制御雰囲気下で焼成(800℃)して室温までゆっくりと冷却し、さらに粉砕する方法を用いた他は、上記第1の形態と同様にして電池を作製した。

【0020】(第3の形態)正極活物質の製造方法として、コバルト酸リチウムに金属ニオブ粉末或いはNb₂O₅などのニオブ化合物を混合し、酸素分圧制御雰囲気下で焼成(800℃)して室温までゆっくりと冷却し、さらに粉砕する方法を用いた他は、上記第1の形態と同様にして電池を作製した。

【0021】(第4の形態)電解質としてゲル状ポリマー電解質を用いると共に、外装体としてラミネート外装体を用いる他は、前記第1の形態と同様にして電池を作製した。具体的には、以下の通りである。まず、前記第1実施例の実施例1と同様の正極と負極とをポリエチレン多孔質体で挟み込んで、これをラミネート外装体内に挿入する。次に、ラミネート外装体内に、ポリエチレングリコールジアクリレート(分子量:1000)と、EC及びDECの等容積混合溶媒にLiPF₆を1モル/1の割合で溶解したものとを、重量比で1:10の割合で混合し、これに重合開始剤としての α -ヘキシルパーオキシビバレートを5000ppm添加したものを3ml注入した後、60℃で3時間加熱処理して硬化させることにより作製した。

【0022】尚、ニオブ化合物を均一にコバルト酸リチウム中に分散させる方法としては、樹脂工業等でよく用いられるマスターバッチ法(初め高い混合比率で均一に混合しておき、順次希釈倍率をあげて混合する方法である。このような方法を用いるのは、少量添加の場合にはこの方法でないと均一に混ざらないためである)で行った。

【0023】また、本発明に用いられる負極材料としては上記炭素材料の他、リチウム金属、リチウム合金等が好適に用いられる。更に、電解液の溶媒としては上記のものに限らず、例えばエチレンカーボネートとジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、テトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン、1,3-ジオキソラン、2-メトキシテトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等の低粘度低沸点溶媒とを適度な比率で混合した

溶媒を用いることができる。また、電解液の溶質としては、上記LiPF₆の他、LiN(SO₂C₂F₅)₂、LiAsF₆、LiClO₄、LiBF₄、LiCF₃SO₃等を用いることができる。

【0024】更に、ゲル状の固体高分子としては、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエーテル系の固体高分子、ポリカーボネート系の固体高分子、ポリアクリロニトリル系の固体高分子、及びこれらの2種以上からなる共重合体、もしくは架橋した高分子材料、ポリフッ化ビニリデン等のようなフッ素系の固体高分子と、リチウム塩、電解液とを組み合わせ用いることもできる。

【0025】

【実施例】(第1実施例)

〔実施例1〕実施例1としては、上記第3の形態に示す方法と同様の方法(コバルト酸リチウムに酸化ニオブを混合し、焼成するという方法)で電池を作製した。尚、LiCo_{1-x}Nb_xO₂におけるxは0.01である。このようにして作製した電池を、以下、本発明電池A1と称する。

【0026】〔実施例2〕負極活物質として黒鉛の代わりにコークスを用いた他は、上記実施例1と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、本発明電池A2と称する。

【0027】〔実施例3〕負極活物質として黒鉛の代わりにコークスを用いると共に、電解液の溶媒としてECとDECとの等容積混合溶媒の代わりにプロピレンカーボネート(PC)とDECの等容積混合溶媒を用いた他は、上記実施例1と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、本発明電池A3と称する。

【0028】〔実施例4~7〕上記LiCo_{1-x}Nb_xO₂におけるxを、それぞれ0.00001、0.0001、0.002、0.003、0.005とする他は、上記実施例1と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下それぞれ、本発明電池A4~A8と称する。

【0029】〔比較例1〕上記LiCo_{1-x}Nb_xO₂におけるxを0とする(酸化ニオブを固溶させない)他は、上記実施例1と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、比較電池X1と称する。

〔比較例2〕負極活物質として黒鉛の代わりにコークスを用いた他は、上記比較例1と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、比較電池X2と称する。

【0030】〔比較例3〕負極活物質として黒鉛の代わりにコークスを用いると共に、電解液の溶媒としてECとDECとの等容積混合溶媒の代わりにPCとDECの等容積混合溶媒を用いる他は、上記比較例1と同様にし

て電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、比較電池X3と称する。

【0031】〔比較例4〕上記 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ における x を、0.1とする他は、上記実施例1と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、比較電池X4と称する。

【0032】〔実験1〕上記本発明電池A1～A3及び比較電池X1～X3を、 -20°C 、 -10°C 、 0°C 及び 25°C という温度下で定電流充放電試験を行ったので、その結果を、図1～図3に示す。尚、充放電条件は、充電電流480mA(1C)で充電終止電圧4.1Vまで充電した後、放電電流480mA(1C)で放電終止電圧2.75Vまで放電するという条件である。

【0033】図1及び図2から明らかなように、負極がコークス或いは黒鉛であるに係わらず、EC(エチレンカーボネート)を含む電解液を用いた場合には、酸化ニオブが固溶された本発明電池A1、A2は、酸化ニオブを含まない比較電池X1、X2に比べて、 -20°C ～ 0°C の低温時に大幅に作動電圧が上昇しており、低温特性が大きく向上していることが認められる。但し、図3から明らかなように、PC(プロピレンカーボネート)を含む電解液を用いた場合には、酸化ニオブが固溶された本発明電池A3は、酸化ニオブを含まない比較電池X3に比べて、 -20°C ～ 0°C の低温時に作動電圧が余り上昇しておらず、低温特性の向上は認められなかった。

【0034】この実験結果となったのは、以下に示す理由によるものと考えられる。即ち、電池系において、正極粒子表面にECやPCなどの電解液は被膜を形成するが、コバルト酸リチウムに固溶した酸化ニオブ等のニオブ化合物はコバルト粒子表面上に存在して触媒作用を発揮するため、ECによる電解液被膜を分解する。したがって、電解液被膜が生成し難い状態となって、粒子界面での表面抵抗が減少し、イオン伝導性が向上する。一方、このようなニオブ化合物の触媒効果はPCによる電解液被膜の分解には充分に発揮されないため、PCを含む電解液を用いた場合にはイオン伝導性が向上しないという理由によるものと考えられる。

【0035】尚、負極が黒鉛である場合には一般にPCは負極を分解してしまうことが既知であるため、負極が黒鉛であってPCを含む電解液を用いた電池については、今回実験を行っていない。また、前記発明の実施の形態における、第1の形態及び第2の形態で作製した正極活物質を用いた場合にも、上記と同様の効果を発揮することを実験により確認している。

【0036】〔実験2〕上記 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ における x を、それぞれ0、0.00001、0.000

1、0.01、0.02、0.03、0.05、0.1とする正極活物質を作製し、この正極活物質を用いた正極と金属リチウムから成る参照極とを上記実施例1で示した電解液と同様の電解液中に浸漬し、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ における x と正極活物質の単位重量当たりの放電容量(以下、単に放電容量と称する)との関係を調べたので、その結果を図4及び図5に示す。

【0037】図4及び図5から明らかなように、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ における x が大きくなるに連れて放電容量が小さく(即ち、正極活物質を用いて電池を作製した場合の重量エネルギー密度が小さく)なることが認められる。したがって、重量エネルギー密度という観点からは、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ における x が $x \leq 0.05$ (特に、 $x \leq 0.03$)の範囲であることが望ましい。

【0038】〔実験3〕上記本発明電池A1・A4～A8及び比較電池X1、X4を用いて、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ における x と、 -10°C 及び -20°C での放電容量との関係を調べたので、その結果を図6～図9(図6及び図7は -10°C 、図8及び図9は -20°C)に示す。図6～図9から明らかなように、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ における x が大きくなるに連れて放電容量が大きくなることが認められる。ここで、実際に携帯機器に電池を用いる場合には、 -10°C での条件下では初期容量に対して40%以上($480\text{mAh} \times 0.4 = 192\text{mAh}$)、 -20°C での条件下では初期容量に対して20%以上($480\text{mAh} \times 0.2 = 96\text{mAh}$)の容量を有していると望ましい。したがって、低温でも十分な放電容量を得るという観点からは、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ における x が $0.00001 \leq x$ (特に、 $0.0001 \leq x$)の範囲であることが望ましい。

【0039】上記実験2及び実験3の結果より、重量エネルギー密度を高めつつ、低温でも十分な放電容量を得るためには、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ における x が $0.00001 \leq x \leq 0.05$ (特に、 $0.0001 \leq x \leq 0.03$)の範囲であることが望ましいことがわかる。

【0040】〔実験4〕コバルト酸リチウムに添加する物質(添加しない場合を含む)と、電解液の溶媒と、電解液の溶質とを変えつつ各種の電池を作製し、これら電池を 80°C で96時間保存した後のガス発生量を調べたので、その結果を下記表1～表3に示す。尚、負極には黒鉛系の炭素材料を使用し、電解液としては、ECを主成分とする2成分系の等体積混合溶媒に各溶質を1モル/1の割合で溶解させたものを用いた。

【0041】

【表1】

ニオブ 固溶	溶質	$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$	LiPF_6	LiBF_4	LiClO_4
	溶媒	EC/DEC	EC/DEC	EC/DEC	EC/DEC
	ガス発生量	2.0ml	3.8ml	3.9ml	4.4ml
スズ固 溶	溶質	$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$	LiPF_6	LiBF_4	LiClO_4
	溶媒	EC/DEC	EC/DEC	EC/DEC	EC/DEC
	ガス発生量	4.0ml	4.9ml	5.5ml	5.7ml
マグネ シウム 固溶	溶質	$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$	LiPF_6	LiBF_4	LiClO_4
	溶媒	EC/DEC	EC/DEC	EC/DEC	EC/DEC
	ガス発生量	4.6ml	5.4ml	6.2ml	6.7ml
非固溶	溶質	$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$	LiPF_6	LiBF_4	LiClO_4
	溶媒	EC/DEC	EC/DEC	EC/DEC	EC/DEC
	ガス発生量	3.3ml	3.7ml	4.0ml	4.2ml

【0042】

* * 【表2】

ニオブ 固溶	溶質	$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$	LiPF_6	LiBF_4	LiClO_4
	溶媒	EC/DMC	EC/DMC	EC/DMC	EC/DMC
	ガス発生量	2.4ml	5.1ml	5.3ml	6.0ml
スズ固 溶	溶質	$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$	LiPF_6	LiBF_4	LiClO_4
	溶媒	EC/DMC	EC/DMC	EC/DMC	EC/DMC
	ガス発生量	5.7ml	6.2ml	7.4ml	7.9ml
マグネ シウム 固溶	溶質	$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$	LiPF_6	LiBF_4	LiClO_4
	溶媒	EC/DMC	EC/DMC	EC/DMC	EC/DMC
	ガス発生量	6.2ml	6.9ml	8.3ml	8.8ml
非固溶	溶質	$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$	LiPF_6	LiBF_4	LiClO_4
	溶媒	EC/DMC	EC/DMC	EC/DMC	EC/DMC
	ガス発生量	4.5ml	4.9ml	5.5ml	5.8ml

【0043】

* * 【表3】

ニオブ 固溶	溶質	$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$	LiPF_6	LiBF_4	LiClO_4
	溶媒	EC/EMC	EC/EMC	EC/EMC	EC/EMC
	ガス発生量	2.1ml	4.3ml	5.2ml	5.5ml
スズ固 溶	溶質	$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$	LiPF_6	LiBF_4	LiClO_4
	溶媒	EC/EMC	EC/EMC	EC/EMC	EC/EMC
	ガス発生量	5.4ml	5.7ml	6.9ml	7.6ml
マグネ シウム 固溶	溶質	$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$	LiPF_6	LiBF_4	LiClO_4
	溶媒	EC/EMC	EC/EMC	EC/EMC	EC/EMC
	ガス発生量	5.4ml	6.0ml	7.5ml	8.3ml
非固溶	溶質	$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$	LiPF_6	LiBF_4	LiClO_4
	溶媒	EC/EMC	EC/EMC	EC/EMC	EC/EMC
	ガス発生量	4.2ml	4.5ml	4.9ml	5.1ml

【0044】上記表1～表3から明らかなように、いずれの物質をコバルト酸リチウムに添加した場合にも、当該物質は充放電時や高温保存時に触媒として作用するた★50

★め、電解液の溶媒や溶質と反応してガスを発生することが認められる。このようにガスが発生すると、電池性能が低下するばかりか、近年盛んに開発されている柔らか

なラミネート外装体を用いた電池では、電池の変形による破裂や漏液の直接の原因となる結果、安全性が低下する等の問題が生じる。

【0045】但し、原因については定かではないが、酸化ニオブが固溶されたコバルト酸リチウムを正極活物質として用いると共に、電解液の溶質として $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ で示されるイミド塩を用いた電池では、電解液の溶媒や溶質が高電位状態や高温状態で分解するのを抑制する働きがあることを見出した。したがって、このような電池ではガスの発生量が著しく低減するので、上記のような柔らかなラミネート外装体を用いた電池では、電池の変形による破裂や漏液を抑制でき、この結果安全性が飛躍的に向上する。尚、上記表1～表3には示していないが、ニオブの代わりに珪素、鉄、アルミニウム、マンガン、ニッケル、クロム及び亜鉛を用いた場合にも、電解液の溶媒や溶質に係わらず、添加物の触媒作用による電解液の溶媒や溶質の分解に起因するガス発生が認められた。また、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ における x を0.0001、0.001、0.01及び0.1に変化させて、上記と同様の実験を行ったところ、ガス発生量は異なる（添加物の量が増加するにしたがって、ガス発生量も増加する）ものの、傾向としては、上記表1～表3と同様の傾向にあることを確認した。

【0046】〔第2実施例〕

〔実施例〕実施例としては、上記発明の実施の形態における第4の形態に示す方法と同様の方法で電池を作製した。尚、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ における x は0.01である。このようにして作製した電池を、以下、本発明電池Bと称する。

【0047】〔比較例〕酸化ニオブが固溶していないコバルト酸リチウムを正極活物質として用いる他は、上記実施例と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、比較電池Yと称する。

【0048】〔実験〕上記本発明電池B及び比較電池Yを、 -20°C 、 -10°C 、 0°C 及び 25°C という温度下で定電流充放電試験を行ったので、その結果を、図10に示す。尚、充放電条件は、前記第1実施例の実験1と同様の条件である。図10から明らかなように、比較電池Yでは放電作動電圧、放電容量共に大幅に低下しているのに対して、本発明電池Bでは放電作動電圧、放電容量共に余り低下しておらず、特に -10°C 以下の低温領域における両者の差異が顕著に認められる。

【0049】これは、低温領域では界面抵抗が増加する傾向があり、このことは液体電解質よりもゲル状電解質において顕著であるが、本発明電池Bの如く酸化ニオブが固溶されたコバルト酸リチウムを正極活物質として用いると、界面抵抗を低下させるために、低温特性の低下が抑制されるものと考えられる。

【0050】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、電池の作動電圧を高くでき、しかも電池の低温特性と安全性の向上とガス発生量の低減とを図ることができるといった優れた効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は本発明電池A1及び比較電池X1における電池電圧と放電容量との関係を示すグラフである。

【図2】図2は本発明電池A2及び比較電池X2における電池電圧と放電容量との関係を示すグラフである。

【図3】図3は本発明電池A3及び比較電池X3における電池電圧と放電容量との関係を示すグラフである。

【図4】図4は $\text{LiCo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ における x と正極活物質の単位重量当たりの放電容量との関係を示すグラフである。

【図5】図5は $\text{LiCo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ における x と正極活物質の単位重量当たりの放電容量との関係を示すグラフである。

【図6】図6は本発明電池A1・A4～A8及び比較電池X1、X4における、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ における x と -10°C での放電容量との関係を示すグラフである。

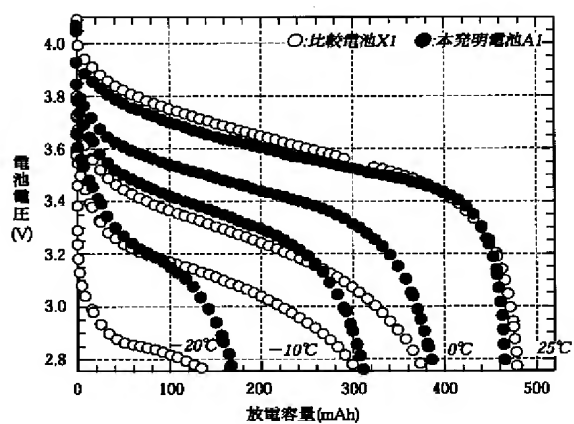
【図7】図7は本発明電池A1・A4～A8及び比較電池X1、X4における、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ における x と -10°C での放電容量との関係を示すグラフである。

【図8】図8は本発明電池A1・A4～A8及び比較電池X1、X4における、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ における x と -20°C での放電容量との関係を示すグラフである。

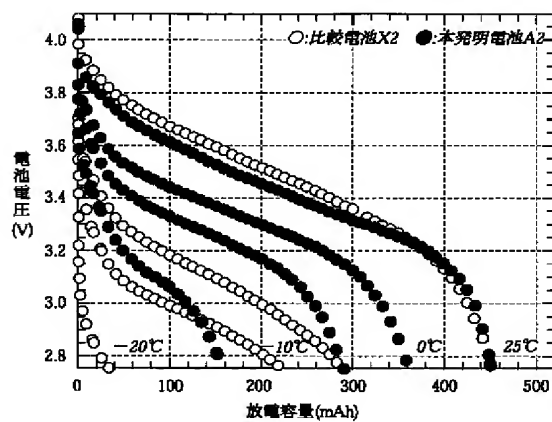
【図9】図9は本発明電池A1・A4～A8及び比較電池X1、X4における、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ における x と -20°C での放電容量との関係を示すグラフである。

【図10】図10は本発明電池B及び比較電池Yにおける、電池電圧と放電容量との関係を示すグラフである。

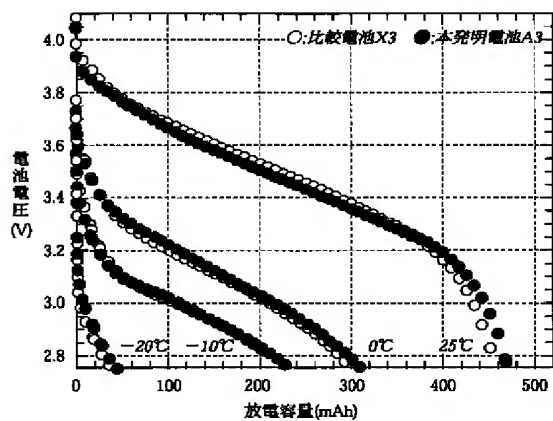
【図1】



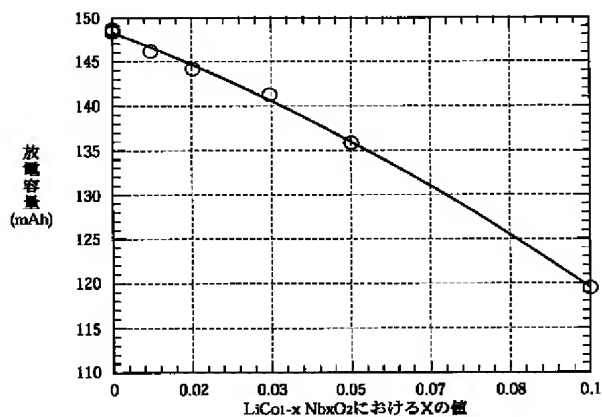
【図2】



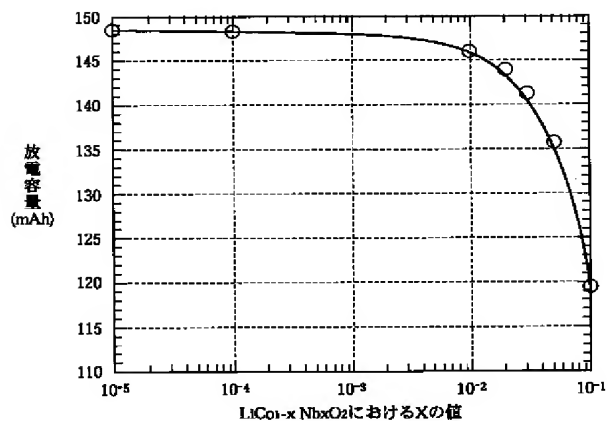
【図3】



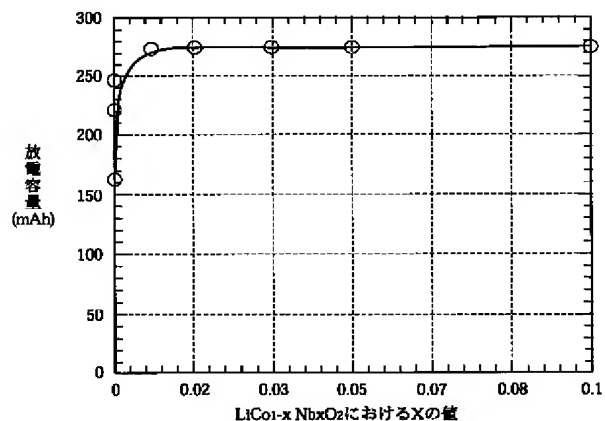
【図4】



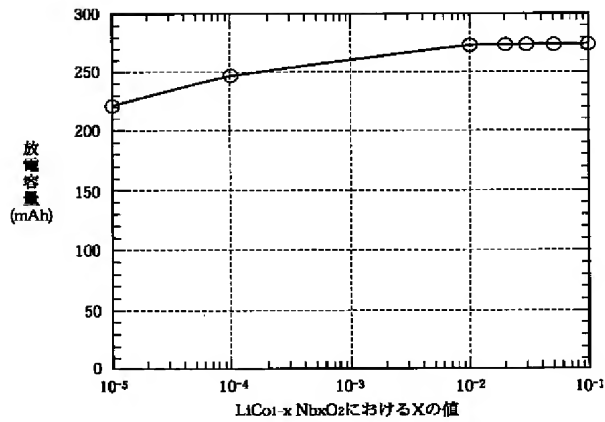
【図5】



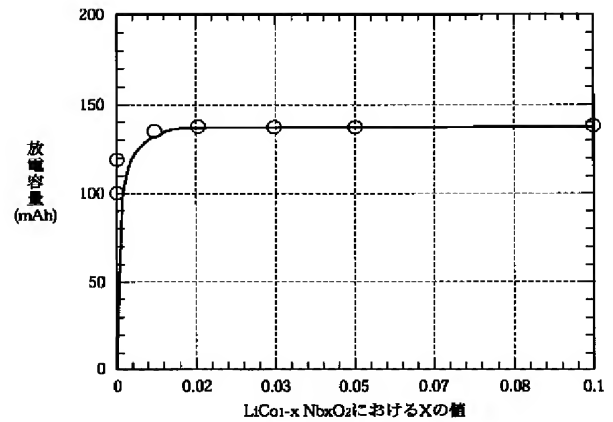
【図6】



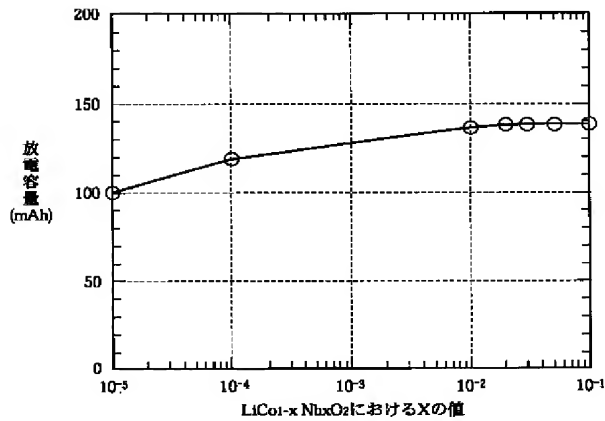
【図7】



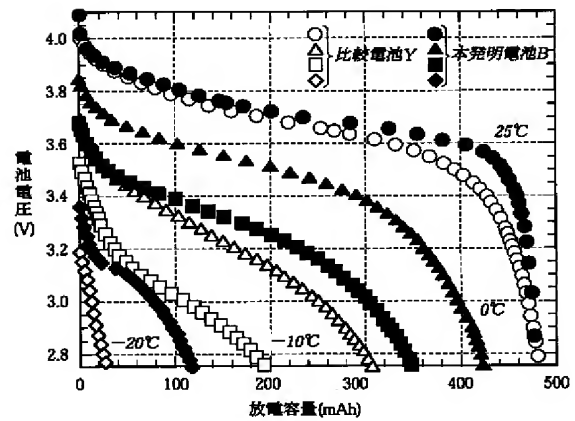
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

)

H 0 1 M 4/02

H 0 1 M 4/02

D

(72)発明者 吉田 一朗
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

F ターム(参考) 4G048 AA04 AB05 AC06 AD10 AE05
5H024 AA02 AA12 CC02 DD01 FF11
FF16 FF17 FF18 FF23 FF32
HH01

(72)発明者 中根 育朗
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

5H029 AJ00 AJ05 AJ12 AK03 AL07
AL12 AM00 AM02 AM04 AM07
AM16 BJ02 BJ14 CJ02 CJ08
DJ02 EJ01 EJ12 HJ02

(72)発明者 生川 訓
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

PAT-NO: JP02000138075A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000138075 A
TITLE: NONAQUEOUS ELECTROLYTE
BATTERY
PUBN-DATE: May 16, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
IMACHI, NAOKI	N/A
KODAMA, YASUNOBU	N/A
YOSHIDA, ICHIRO	N/A
NAKANE, IKURO	N/A
UBUKAWA, SATOSHI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SANYO ELECTRIC CO LTD	N/A

APPL-NO: JP10311223
APPL-DATE: October 30, 1998

INT-CL (IPC): H01M010/40 , C01G051/00 ,
H01M004/48 , H01M006/16 ,
H01M004/02

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To increase operation voltage, improve a low temperature characteristic

and safety, and reduce gas generation, by using a lithium containing composite oxide as a positive electrode material contained in a positive electrode packed in an external body together with a negative electrode and an electrolyte.

SOLUTION: A positive electrode material is a lithium containing composite oxide represented by formula: $\text{LiCo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$. In formula, $0.00001 \leq x \leq 0.05$, especially, $0.001 \leq x \leq 0.03$. Because discharge operation voltage increases by value higher than 0.1 V than that when cobalt acid lithium is used, a low temperature characteristic is improved. Preferably, using of imide salt represented by $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)$ restrains decomposition of electrolyte salt, etc., in a high voltage state or a high temperature state. A mixing solvent mainly composed of ethylene carbonate is preferably used as a material mainly composed of graphite and the electrolyte. The positive electrode material is produced by mixing niobium oxide and cobalt oxide powders together, baking them in atmosphere at 600°C , adding LiOH , and baking, cooling, and crushing them under oxygen partial pressure control atmosphere at 800°C .

COPYRIGHT: (C) 2000, JPO